

Dékány Imre^a – Csapó Edit^a – Kónya Zoltán^b – Hernádi Klára^b
– Kukovecz Ákos^b

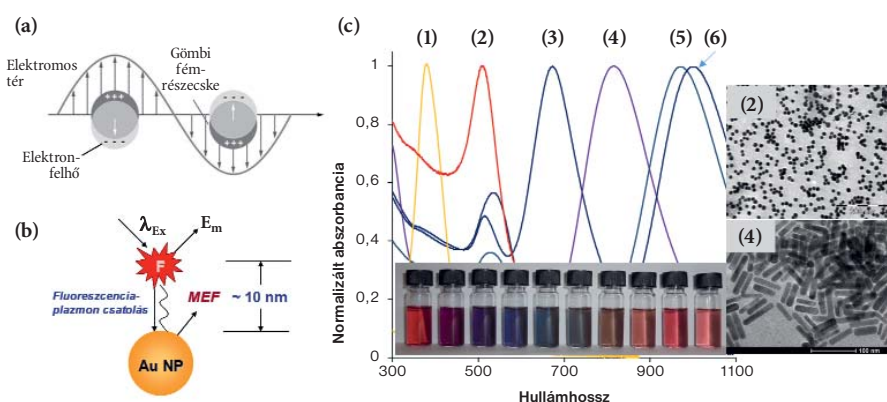
^a SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

^b SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszék

Nanokémiai és nanotechnológiai kutatások a Szegedi Tudományegyetem Kémiai Intézetében

A Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi, valamint Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszékein a kolloidkémiai, nanotechnológiai és anyagtudományi kutatások több évtizedes múltra tekintenek vissza. A Dékány Imre, Kónya Zoltán, Hernádi Klára és Kukovecz Ákos által vezetett kutatócsoportokban a nanoméretű részecskék, kompozitok és struktúrák méretszabályozott szintézise, szerkezet- és funkcióvizsgálata, valamint felhasználása egyaránt a fejlesztések szerves részét képezi. Kutatócsoportjaink nemzetközi viszonylatban is kiemelkedő eredményeit kutatóhely szerinti felbontásban igyekszünk összefoglalni és bemutatni.

A Dékány Imre akadémikus által alapított és jelenleg az SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékén működő Kolloidok és Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoport profilját, 25 éves fennállása óta, az elegyadszorpció témakörében végzett alapkutatásoktól kezdve a plazmonikus bioszenzorok fejlesztéséig sokrétű kutatási program jellemezte. A kutatói munka eredményei közel 250 tudományos dolgozat formájában, rangos nemzetközi folyóiratokban jelentek meg. Ezeken felül 1990 és 2016 között több könyvfejezet és szabadalmi bejelentés is köthető a csoport tevékenységéhez. Az említett eredmények alapját a határfelületek termodinamikai jellemzése (adszorpció izotermák és kalorimetrikus adatok együttes interpretációja) és azok ismeretében a határfelületi rétegben mint „nanofázisú” kémiai reaktorban



1. ábra. A felületi plazmonrezonancia (a) és a plazmonikus fém által növelt fluoreszcencia- (b) jelenségek. A gömb alakú Ag- (1: 390 nm), gömb alakú Au- (2: 518 nm) és rúd alakú Au-részecskék egyedi plazmonrezonancia-sávjai a diszperziók fotóival (3: 682 nm: AR = 2,5; 4: 825 nm: AR = 4,4; 5: 980 nm: AR = 5,0; 6: 1015 nm: AR=5,2) (c)

előállított félvezető-oxid és nemesfém nanorészecskék szintézise képezte. Úttörő eredmények születtek a grafit-oxid nanolamellás rendszerek polimerekkel stabilizált interkalációs komplexei terén, amelyek többek közt nemesfém katalizátor hordozóként kerületek felhasználásra.

Az SZTE ÁOK Orvosi Vegytani Intézetben 2012 és 2017 között a Dékány Imre, majd Tóth Gábor által vezetett MTA–SZTE Szupramolekuláris és Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoportban interdiszciplináris kutatások folytak kémiai, biológiai és orvosi szakterületeken alkalmazott kutatási módszerek ötvöztetésével. A nanoszerkezetű anyagok vizsgálatában elterjedt kísérleti technikák kiválóan alkalmazhatók a peptid és fehérje egyes biológiai sajátosságai-

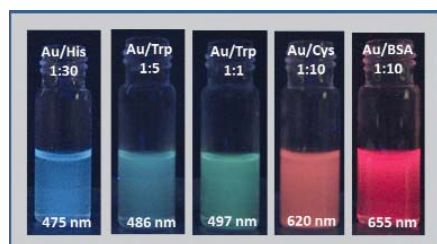
nak jellemzésére. A fiziológiás körülmények között is jelentős kolloid stabilitással bíró fehérjék a kolloid mérettartományba tartoznak, ezáltal vizsgálatuk tematikailag a nanoszerkezetű anyagok kutatásához kapcsolódhat.

A nemesfém nanorészecskék méretszabályozott előállításáról beszámoló tudományos publikációkban a fémkolloidok kinetikai állandóságát növelő aminosavakat, kis molekulatömegű peptidok és fehérjék alkalmazhatóságát és hatását mutattuk be. [1] Kétfémes Au/Ag ötvözetet és rúd alakú Au nanorészecskéket is előállítottunk, melyekben az összetétellel és a morfológiával a plazmonikus tulajdonságok hangolhatóak. [2] Ezen tulajdonság révén a plazmonikus fémek által növelt fluo-



reszcencia (plasmon-enhanced fluorescence) tanulmányozható, mely az optikai bioszenzorok fejlesztésének egyik meghatározó jelensége. Az **1.a ábra** a felületi plazmonrezonancia, az **1.b ábra** a plazmonikus fém által növelt fluoreszcencia jelenség alapjait mutatja, míg az **1.c ábra** a szférikus Au-, Ag- és különböző hossz/szélesség arányú, rúd alakú Au-részecskék egyedi plazmon-sávjait jeleníti meg.

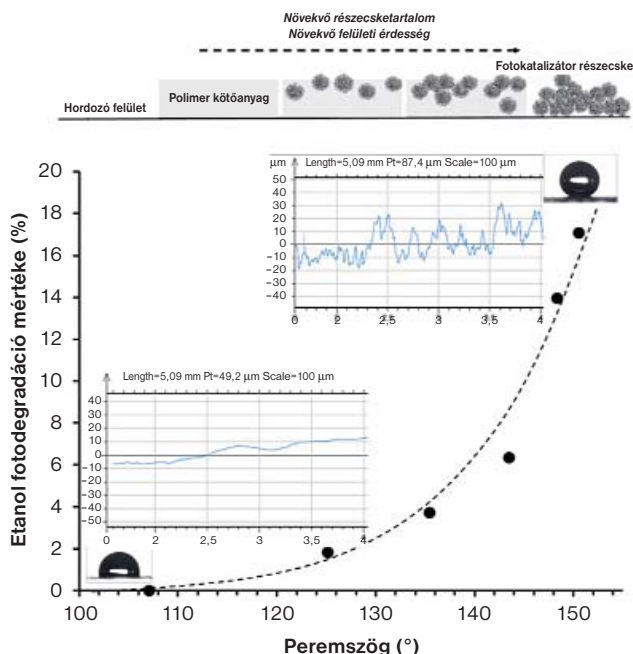
A nemesfém koloidok szerkezet- és stabilitásvizsgálatán túl az elmúlt években egyre intenzívebben foglalkozunk aminosavakkal, fehérjékkel és nukleotidokkal stabilizált fluoreszcens sajátossággal rendelkező arany nanoklaszterek (2. ábra) biokompatibilis úton történő előállításával. [3]



2. ábra. Hisztidin (Au/His); triptofán (Au/Trp), cisztein (Au/Cys) és marha szérumalbumin (Au/BSA) felhasználásával előállított fluoreszcens diszperziók UV-lámpa alatt készült képei az emissziós csúcsok hullámhosszértékeinek feltüntetésével

Az előállított klaszterek szenzorikai alkalmazásokban kiválóan használhatók; az AMP-stabilizált arany nanoklaszterek szenzorikai alkalmazhatóságát vizes közegben Fe^{3+} -ionok szelektív kimutatására elsőként publikáltuk, [4] de szerves anionok vagy egyéb biomolekulák detektálására, szelektív feldúsulásuk esetén fluoreszcens képalkotásra vagy különböző hatóanyag-szállító rendszerek jelölésére, a hatóanyag-szállítás nyomon követésére is kiválóan felhasználhatóak.

A nemesfémrészecskék és -klaszterek tanulmányozásán túl a koloidális gyógyszerhordozó rendszerek szintézise, modellezése és jellemzése is a csoport munkájának szerves részét képezi. Egyes fehérjék és polimerek, valamint mag-héj kompozitanyagok és liposzómák szerkezeti sajátosságai révén alkalmasak a hatóanyagok vér- vagy gáton történő átvitelére, ezért a kompozitok neuroprotektív anyagok felszívódását is elősegítik. Együttműködve az MTA-SZTE Idegtudományi Kutatócsoporttal a kinurénsav formulázására tettünk javaslatot, melyet *in vitro* modell vér-agy gát-, és *in vivo* állatkísérletek igazoltunk. [5] A technológia gyógyszeripari alkalmazására



3. ábra. LDO fotokatalizátor-tartalmú hibrid vékonyrétegek etanol-fotodegradációs hatékonyságának alakulása a vékonyrétegekre meghatározott peremszög-értékek függvényében

eljárási szabadalmat nyújtottunk be 2015-ben, majd a koloidális gyógyszerhordozó működését felületi plazmonrezonancia (SPR) alkalmazásával modelleztük és kvantitatív módon jellemeztük. Az SPR-mérések által szolgáltatott szenzogramok kinetikai modellel történő illesztése által meghatározzuk a kötés jellegű kölcsönhatások sebességi és egyensúlyi állandói, majd a jellemző termodinamikai állapotfüggvények változását. [6,7] A számított adatokat független titrációs mikrokolorimetriás adatokkal összevetve kiváló egyezések adódnak a 2D és 3D technika párhuzamos alkalmazása során. A csoport módosult kutatási programmal és személyzeti állománnyal 2017. júliustól Tóth Gábor irányításával tevékenykedik tovább MTA-SZTE Biomimetikus Rendszerek Kutatócsoport néven. Jelentős támogatást jelent továbbá a 2015–2018 időtartamra elnyert, Csapó Edit által vezetett OTKA-pályázat is.

Az elmúlt években a hibrid és kompozitanyagok felhasználásával kialakított öntisztuló, funkcionális felületek előállítását célzó pályázati támogatás révén vált az említett téma terület meghatározó jelentőségűvé. A SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékén Janovák László irányításával folynak a fény hatására működő fotoreaktív és a lótszuszterű folyadékpergető tulajdonságokkal rendelkező öntisztuló rétegek fejlesztésével és megismerésével kapcsolatos vizsgálatok. Az említett előnyös tulajdonságok kombinációja révén olyan rétegek állíthatók elő, amelyek egyszerre mutatnak szuperhidrofób és fotokatalitikus tulajdonságokat. [8] A **3. ábrán** látható, a kis felületi energiával

(~20–22 mJ/m²) rendelkező teflonszerű fluoropolimer film peremszöge, melyhez ZnO-tartalmú réteges kettős oxid (LDO) fotokatalizátor-részecskéket adagolva a hibrid vékonyréteg érdessége folyamatosan nő. Mivel a felületi érdesség a felület hidrofób jellegét fokozza, a növekvő fotokatalizátor-tartalommal a rétegek nedvesedési hajlama csökken, melyet jól mutat, hogy a rétegekre kapott peremszög-értékek a $Q = 107,5^\circ$ -tól (sík fluoropolimer film) egészen $Q = 150,6^\circ$ -ig nőnek, azaz egy adott fotokatalizátor-tartalom (80–90%) elérése mellett szuperhidrofób ($Q > 150^\circ$) és fotoreaktív tulajdonságokkal rendelkező rétegeket kapunk. Mindeközben a felületi érdesség $R_q = 0,194$ mm értékről (fluoropolimer film) $R_q = 4,92$ mm értékre (80% LDO-tartalom) nő. Dolgozatunkban bemutattuk, hogy ennél az összetételnél a kis energiájú fluoropolimer-réteg csak részlegesen fedi a fotokatalizátor-részecskéket, így a szabad fotokatalizátor-felület alkalmas a baktériumok adhéziójára, illetve bevilágítás után azok elminimálására. Kimutattuk, hogy a *Staphylococcus aureus* tesztbaktériumok adhéziója jelentősen nő az LDO fotokatalizátor-tartalom növekedésével.

A fotokatalízis során keletkezett reaktív gyökök messzemenően alkalmasak arra, hogy a felületre adszorbeált baktériumokat elpusztítsák. [9] Vizsgálatainkkal igazoltuk, hogy a fotokatalizátor-tartalmú hibridrétegek esetében a felületen lévő *Pseudomonas aeruginosa* tesztbaktériumok telegeinek száma fokozatosan csökken a növekvő idejű (0–90 perc), látható fénnel történő bevilágítás hatására. A kiindulási polimer filmen viszont nem változik a te-



lepek száma. Ez annak a bizonyítéka, hogy a baktériumok inaktiválásában a fotokatalízis játsza a döntő szerepet.

Az Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszéken Kónya Zoltán irányításával többek között nanorészecskék biológiai hatásainak tanulmányozását végezzük együttműködve a Biokémiai és Molekuláris Biológiai Tanszékkel (Kircsi Mónika), valamint a Mikrobiológiai Tanszékkel (Pfeiffer Ilona). Antibakteriális, antivirális, antifungális aktivitást és emlős sejtekre kifejtett toxicitást vizsgálunk, másrészt a tumores megbetegedéseket modellező humán- és kisállat-sejtes *in vitro* rendszerek mellett *in vivo* állatmodellekben figyeljük meg a különböző típusú nanorészecskék sejtbológiai hatásait. A kísérletek során főként arany-, illetve ezüstalapú nanopartikulusokat használunk, melyeket hagyományos kémiai redukációs eljárásokkal vagy környezetbarát zöld szintézissel állítunk elő, de különböző szilika- és titanátrészecskéket is vizsgálunk biológiai rendszereinkben. [10–11] [12] A p53 tumorsuppresszor fehérjét kódoló gén mutációja a rákos sejtekben a leggyakrabban megfigyelt genetikai változások közé sorolható, és jelentősen megnehezíti a tumorsejtek apoptotikus eliminációját. A p53 mutáns formáját tartalmazó rákos sejtek esetén különösen fontos, hogy olyan hatóanyagokat, illetve terápiás eljárásokat fejlesszünk, melyek segítségével az ilyen sejtekben is hatékonyan aktiválhatók a sejthalált eredményező molekuláris folyamatok. Úgy tűnik, hogy az ezüst nanorészecskék olyan mechanizmusokat indukálnak a tumorsejtekben, melyek p53-független úton is képesek apoptotikus sejthalált kiváltani. A p53-deficiens tumorok mellett multidrog-rezisztens sejteken is vizsgáljuk az különböző méretű fém nanorészecskék anti-roliferatív, valamint citotoxikus hatásait. A multidrog-rezisztencia hátterében elsősorban olyan széles szubsztrátspecifitású membránfehérjék emelkedett kifejeződése áll, melyek képesek eltávolítani a terápia során alkalmazott citotoxikumokat, így csökkentve az alkalmazott terápiás stratégia hatásfokát. Munkánk során azt vizsgáljuk, hogy az ezüst nanorészecskék szubsztrátjai-e a multidrog-rezisztenciát kialakító pumpafehérjéknek, illetve, hogy ezek a nanorészecskék képesek-e sejthalált okozni multidrog-rezisztens tumorsejtekben is. [10] Transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek segítségével megfigyeltük, hogy a rákos sejtek képesek nagy mennyiségben felvenni, és a sejten belül, különböző membrán-burkolt sejtorganellumokba pozíció-

nálni a nanorészecskéket. Megállapítottuk, hogy az ezüst nanorészecskék képesek apoptózist kiváltani ezekben a tumorsejtekben, valamint, hogy a nanorészecskékezelések gátló hatást gyakorolnak a multidrogrezisztencia kialakulásában fontos szerepet játszó efflux pumpák aktivitására is. Szeretnénk megérteni, hogy a megfigyelt gátló hatás hátterében vajon szerepet játszik-e a nanorészecskékezelések által kiváltott endoplazmatikus retikulum stressz, illetve az autofágiafüggő sejthalál.

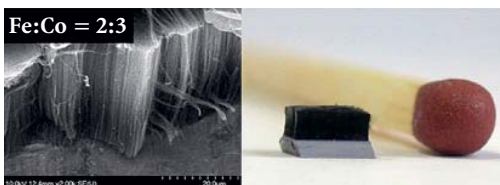
Az ezüst, illetve arany nanorészecskék hatásait számos, klinikumban is alkalmazott hatóanyaggal (például ciszplatín és metotrexát), illetve a tumorterápiában alkalmazott sugárkezeléssel kombinációban is teszteljük. Eredményeink ugyanis azt mutatják, hogy ezek a nanorészecskék képesek a multidrog rezisztens, illetve az invazív, áttéteket kialakító tumoros sejtekben is erősíteni ezen kismolekulájú hatóanyagok tumorelles és radioszenzitiváló hatásait. A kombinációs kezelések során vizsgáljuk az arany és ezüst nanorészecskék együttes hatását új típusú kemoterapiás hatóanyagokkal is. Ilyenek például a hiszton-deacetiláz inhibitorok (HDACi), melyek képesek fellazítani a sejtek örökítő anyagát magában foglaló kromatin szerkezetét. Az HDAC inhibitorkezelések által kiváltott kromatinszerkezet-változás lehetővé teszi, hogy a nanorészecskékezelések hatására képződő reaktív gyökök hatékonyabban károsítsák a tumorsejtek DNS-állományát, így a két alkalmazott hatóanyag szinergikusan tudja egymás citotoxikus hatásait erősíteni. [10] Mivel a tumorok kialakításában és a malignus transzformációban nélkülözhetetlen szerep jut a rákos szövetekben fellelhető, nem tumoros sztrómális sejteknek, melyek a rákos sejtek közvetlen környezetét alkotják, kísérleteink során azt is vizsgáljuk, hogyan befolyásolják a fém nanorészecskék a reaktív sztróma és a tumorsejtek közötti kommunikációt. Megállapítottuk, hogy az ezüst-tartalmú nanorészecskék képesek befolyásolni a tumorasszociált fibroblasztok tumorsejt-támogató hatásait, és ezáltal gátolják a primer tumorok metasztázisképző aktivitását. Eredményeink azt mutatják, hogy az ezüst és arany nanorészecskék jelenléte a rákos szövetben képes befolyásolni a tumorszövetbe filtrálódott immunsejtek polarizációját, ezért arra következtettünk, hogy a rákellenes immunterápiák során is hasznos eszközökként használhatók a fémalapú nanorészecskék.

A hazai egyetemeken eszközigényes, anyagtudományra összpontosuló kutatókat csak megfelelő pályázati források birtokában lehet megvalósítani. Jelen összefoglaló éppen ezért a közelmúltban megvalósított és elnyert jelentősebb támogatások alapján nyújt összefoglalást a Szegedi Tudományegyetem (SZTE) Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén működő, Hernádi Klára által vezetett kutatócsoport(ok)ról.

A 2010–2015 időszakban a Svájci Hozzájárulás támogatásával megvalósított „A látható fény energiájának átalakítása szén nanokompozitok segítségével: napenergia-hasznosítás és fotokatalízis” című pályázat során kutatásokat végeztünk a szén nanocsövek és speciálisan kialakított kompozit-anyagok előállítása, széles körű jellemzése, illetve alkalmazása témakörében, mind biológiaiailag aktív fehérjék működőképes állapotban történő megkötésére, [13] mind fotokémiai folyamatok aktivitásának növelésére. A projektben részt vevő három csoport fő kutatási irányzatai a következők voltak:

- az Orvosi Fizikai és Orvosi Informatikai Intézetből Nagy László csapatában – biofizika – fotoszintetikus reakciócentrumok és szén nanocsövek által alkotott kompozitrendszerek vizsgálata a napfény energiájának hasznosításában;
- az akkor még Dombi András által vezetett Környezetkémiai Kutatócsoportban (volt MAI) – fotokatalízis – különböző félvezető-oxidok, nemesfémek és szén nanocsövek által alkotott bináris, ternáris és kvaternáris kompozitjai fotokatalitikus tulajdonságainak vizsgálata szerves szennyezők lebontásában;
- illetve az Alkalmazott Nanocső Technológia (Applied Nanotube Technology, ANT) kutatócsoportban (Hernádi Klára) – (nano)kompozitok – félvezetők és szén nanocső kompozitok vizsgálata, a létrejött összetett anyagok tulajdonságainak felderítése és alkalmazhatósági spektrumának vizsgálata (szenzorok, (foto)katalizátorok, erősítő anyagok).

Az utóbbi két kutatócsoport azóta fuzionált, az előbbi koordinálását Pap Zsolt MTA prémium posztdoktori kutatóval közösen végezzük. A szén nanocsőalapú fém-oxid-tartalmú nanokompozitoknak számos felhasználási lehetősége létezik. Sok vizsgálat foglalkozik ezen anyagok fotokatalízisben történő alkalmazási lehetőségeivel, [14, 15] valamint kémiai vagy biológiai szenzor-



4. ábra. CNT-erdő pásztázó elektronmikroszkópos felvétele és fénykép a Si-lapkán növesztett termékről

ként való felhasználásával is. [16] Kutatócsoportunk számos fém-oxid (pl. ZnO , TiO_2 , [16] SnO_2 , WO_3 , [17] In_2O_3 , [17] Al_2O_3 , Fe_2O_3 stb.) sikeresen kombinálta már a többfalú szén nanocsöveket. Habár minden kompozit esetében hasonló előállítási módszereket alkalmaztunk, a kémia sokszínűsége miatt nincs teljesen egységes „recept” a szintézishez, így mindegyik oxid esetén egyedi eljárás kidolgozása szükséges.

A fenti projekt egyik szellemi terméke a Szegedi Tudományegyetemen 2014-ben „Szén nanocső szőnyegek katalitikus szintézise PLD módszerrel előállított kétfémes Fe-Co, szilícium szubsztációs katalizátoron” címmel nyilvántartásba vett (20/2014 (XI.12.) IB határozat) know-how. Strukturált szerkezetüknek köszönhetően a függőlegesen irányított szén nanocsövek (CNT) potenciális építőanyagként szolgálhatnak különböző alkalmazásokhoz, például energiatárolásban vagy különféle anyagok mechanikai erősítésében. A 2015–2018-as időszakban felhasználható, „Szén nanocső-erdők kontrollált szintézise: jellemzés, módosítás és alkalmazási lehetőségek” című (NN)-OTKA támogatáson alapuló munkánk során szén nanocső-erdők különböző alaprétegekre történő, precízen kontrollált szintézisét fejlesztjük a PLD (impulzus lézeres – együttműködésben Tóth Zsolt (SZTE FOK) és Budai Judit fizikusokkal) és egyéb vékonyréteg-építés, valamint a CCVD (katalitikus kémiai gőzleptetés) körülményeinek optimalizálásával. [18] Az előállított szén nanocső-erdőket vagy közvetlenül felhasználjuk (nemzetközi partner Forró László, EPFL, Svájc), vagy pedig funkcionális felületekre (mint pl. FTO, ITO, AZO, Ti vagy ZrO_2) helyezük át. Terveink között szerepel potenciális töltéskollektor készítéséhez homogén félvezető rétegek kialakítása a szén nanocsövek felületén [19] anélkül, hogy azok rendezett szerkezetét megváltoztatnánk. További lehetséges alkalmazáshoz – a biokompatibilitási tesztek elvégzését követően – vizsgáljuk a fogászati implantátumok csontba történő beépülésének lehetőségét (SZTE FOK), miután felületükre tapadó CNT-mintázatot növesztünk, melyet a 4. ábra szemléltet.

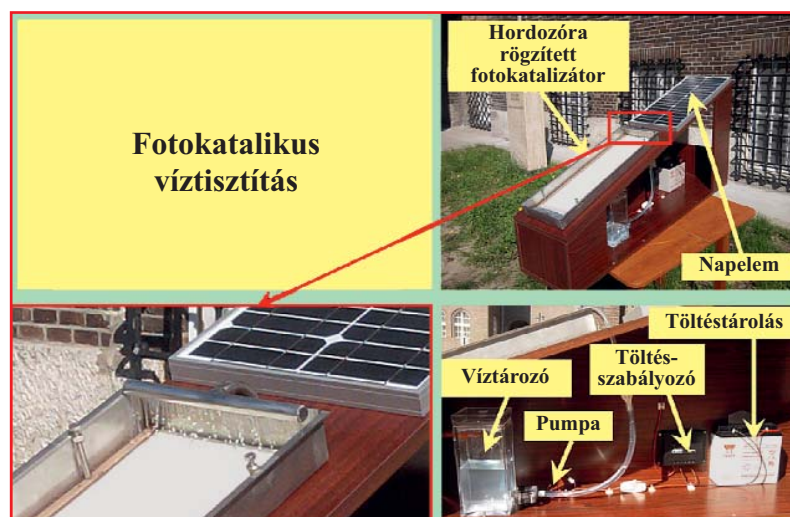
A széleskörűen jellemzett szén nanocső-erdők előállítása a Kónya Zoltán által vezetett, „Funkcionális felületeken alapuló intelligens anyagok – az előállítástól az alkalmazásokig” című Stratégiai K+F műhelyek kiválósága (GINOP-2.3.2-15-2016-00013) pályázat keretei között is hasznosul. A szabályozott magasságú és sűrűségű, mind vezető, mind szigetelő szubsztátra növesztett CNT-erdőket felhasználják a projektben részt vevő egyéb kutatócsoportok is, főként elektrokémiai, szenzorikai és fotokatalitikus alkalmazásokhoz.

Szintén a svájci projekt szellemi termékeként jött létre a „Látható fényre érzékeny titán-dioxid fotokatalizátor költség-hatékony előállítása” P 1500459 jelű szabadalom is, amely látható fénnel gerjeszthető TiO_2 fotokatalizátor előállítását rögzíti. Ehhez a fő szellemi termékhez több félvezető, kristályalak (poliédres, gömb, szál, virág, lap stb.) és kristályszerkezet (pl. TiO_2 esetében anatáz, rutil és brookit) kontrolláltan célzó kísérlet vezetett. Továbbá, a kísérletek során egy teljesen napenergia által működtetett víztisztító berendezés megtervezésére is sor került, ahol a szennyezett víz recirkuláltatására napelem szolgáltatja az elektromos áramot, a berendezés fő eleme egy aktív fotokatalizátort tartalmazó felület, amelyen az átfolytatott (szenny)víz megtisztul, miközben CO_2 és víz keletkezik. A fenti eredmények egyik sikeres továbbvitelét a 2012 és 2014 között zajló, „Különböző alakú, TiO_2 , WO_3 , nemesfém (Au, Pt) és szén nanocsőből álló kompozitok előállítása. Hatékony fotokatalizátorok anyagtudományi sakkozással”, román-magyar TET-pályázat jelentette a kolozsvári Babeş-Bolyai Tudományegyetemmel (Virginia Danciu és Lucian Baia). A közös munka fontos eredménye, hogy

TiO_2 , WO_3 , Au és Pt nanorészecskék morfológiájának finomhangolásával szabályozni lehetett a lebontandó szennyező bomlástermékek között kis koncentrációban jelentkeznek a környezetre nézve toxikus vegyületek. [20–22] A fent említett nananyagokból készült kompozitok működésében igen fontos szerep jutott a felépítésnek, ahol a különböző komponensek csatlakozási sorrendje volt kulcsfontosságú (TiO_2 – WO_3 –Au vagy Au– TiO_2 – WO_3) a szennyezők lebontási hatékonyságában és a fotokatalitikus hidrogénfejlesztésben. Ez utóbbi környezetbarát módszer egy fontos energiahordozó, a hidrogén előállításában. A jelen kutatás további fejleménye a Pap Zsolt által elnyert MTA Prémium Posztdoktori pályázat, melynek keretén belül félvezető fotokatalizátorok (ZnO , Cu_xO és Cu_xS) fejlesztését végzi, egyrészt a szerves modell-szennyező látható fényben történő lebontásának hatékonysága és a kristályalak közötti összefüggés kutatásával, másrészt a hatékonyság foszforozással anyagok segítségével megvalósított további növelésének vizsgálatával.

A 2016–2019 időszakban finanszírozott bilaterális indiai TET-projekt megvalósítása során (indiai partner Seema Garg, Amity University Noida; hazai ipari partner Uni-Chem Kft. – cím: „Új típusú BiOX ($X = \text{Cl}$, Br , I) BiOX kompozitok környezetbarát szintézise, immobilizálása aktív szénszál/kerámiapapír felületén és alkalmazásuk újrahasznosítható fotokatalizátorként”) a környezetbarát zöld kémia eszköztárának felhasználásával korszerű anyagtudományi (nanotechnológiai) fejlesztést kívánunk megvalósítani, elsősorban nagy hatékonyságú oxidációs módszereket (elsősorban fotokatalízist) alkalmazó vízkezelési és víztisz-

5. ábra. Napenergiával működő víztisztító berendezés fényképe és részletes bemutatása





títási célokat szem előtt tartva, mivel a jelenlegi vízkezelési technológiákhoz viszonyítva sok előnyös tulajdonsággal rendelkezik különösen a kis koncentrációban jelen lévő szerves szennyezők (házánkban elsősorban gyógyszer- és növényvédőszer-maradványok, míg Indiában főként festékanyagok stb.) ártalmatlanításában. A legnépszerűbb, ipari méretekben is gyártott fotokatalizátor az Evonik Aeroxide P25 TiO_2 , aminek széles körű elterjedését – sok előnyös tulajdonsága ellenére – jelentősen gátolja, hogy csak az UV-fénnyel gerjesztve hatékony. Napjainkban jelentős K+F+I figyelem irányul olyan új anyagcsaládok fejlesztésére, melyek hatékonyan gerjeszthetők látható fényfelhasználásával is. A bizmut-oxohalogenidek (BiOX) alkalmasak lehetnek arra, hogy látható fény segítségével is bontsanak különféle szerves szennyezőket, ugyanakkor a működés közbeni stabilitásuk is megfelelő, ezért alkalmasak teszik a BiOX anyagcsaládot arra, hogy technológiai fejlesztések főszereplőivé váljanak. Reményeink szerint a pályázati ciklus végére – a partnerekkel közösen – sikerül egy prototípus kialakítása.

A 2017–2021 időszakra megítélt, „Gömbhéj szerkezetű félvezető oxidok fotokatalitikus környezeti alkalmazásokhoz” című, az NKFIH által finanszírozott és a közel-múltban indult kutatói kezdeményezésű témapályázat keretei között – együttműködésben Szilágyi Imre Miklós csapatával a BME-ről – a következő időszakban vizsgálni kívánjuk, hogy a „hagyományos” félvezető kristályok többszörös fénytörő/visszaverő képességgel rendelkező üreges, hierarchikus kialakítása mennyire képes növelni azok fotokatalitikus aktivitását.

Az Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszéken 2012. július 1. és 2017. június 30. között működött az MTA–SZTE Lendület Pórusos Nanokompozitok kutatócsoport Kukovecz Ákos vezetésével. A Lendület-támogatással komoly műszeres infrastrukturális fejlesztéseket tudtunk megvalósítani, így rendelkezésünkre áll többek között nagy sebességű kamera, infravörös kamera, tömegspektrométerrel kombinált gázkromatográf, több termoanalitikai berendezés és többféle szenzor-tesztelő célrendszer is. Munkánk a nanoanyagok kutatásának négy területére fókuszál: új nanorészecskék előállítása és jellemzése, nanorészecskékre alapuló hálózatok és kompozitanyagok előállítása, valamint pórusos nanostruktúrára kiterjedő folyadék–szilárd és gáz/gőz–szilárd kölcsönhatások vizsgálata. Fontosabb eredményeinket témánként az alábbiakban foglaljuk össze.

Nanorészecskék előállítása és jellemzése

Elsőként igazoltuk a bolygó golyósmalomszerű Burgio–Rojac-féle őrlési energia számítási modelljének helyességét szubmikrométeres részecskékre, és eközben meghatároztuk a többfalú szén nanocsövek eltöréséhez szükséges beütési küszöbenergia értékét ($35 \text{ mJ} \cdot \text{beütés}^{-1}$) is. A nanocsövek átlagos hosszának és Raman I_D/I_G intenzitásarányának őrlés közbeni változására statisztikus modellt fejlesztettünk, majd az ebből levezethető állításokat kísérletileg igazoltuk a Burgio–Rojac őrlési energiaterkép reprezentációban. Új módszert javasoltunk titanát nanoszerkezetek N-dópolására. Titanát nanocsöveket zárt légterben karbamiddal együtt hőkezeltünk, a dópolás nitrogénforrása a karbamid bomlásából *in situ* keletkező ammónia volt. Eljárásunkkal nagyon alacsony hőmérsékleten (200°C) tudtunk nitrogént építeni a szerkezetbe. A dópolási idő és a hőkezelés hőmérsékletének szabályozásával a rendszer morfológiai és fázisváltozásait felderítettük és fázistérképen foglaltuk össze. Kísérletileg bizonyítottuk, hogy a titanát nanoszálak visszaalakíthatók titanát nanocsövekké. Megkerestük azt az energiatartományt, ahol a titanát nanoszálak a termodinamikailag kedvezőtlenebb nanocsövekké bolygó golyósmalomban mechanokémiai módon visszaalakíthatók. Az optimális beütési energia $11 \text{ mJ} \cdot \text{beütés}^{-1}$ volt. A nanocsövek keletkezését a rendszer delaminálódást követő gyors befagyásával magyaráztuk.

Nanorészecske-hálózatok/kompozitok előállítása és módosításai

Megmutattuk, hogy az önhordó szén nanocső-filmek elektromos ellenállását befolyásoló legfontosabb jellemző a térkitöltési hányad. Modellt dolgoztunk ki a többfalú szén nanocsövekből készített önhordó filmek összenyomásfüggő elektromos ellenállásának számítására. A modell helyességét kísérleti adatokkal történő összevetéssel igazoltuk. A film piezorezisztív viselkedésének oka a nanocső–nanocső kontaktusok számának emelkedése összenyomáskor, és hogy az elektromos ellenállást befolyásoló legfontosabb jellemző a térkitöltési hányad. [23]

Folyadék-szilárd kölcsönhatások

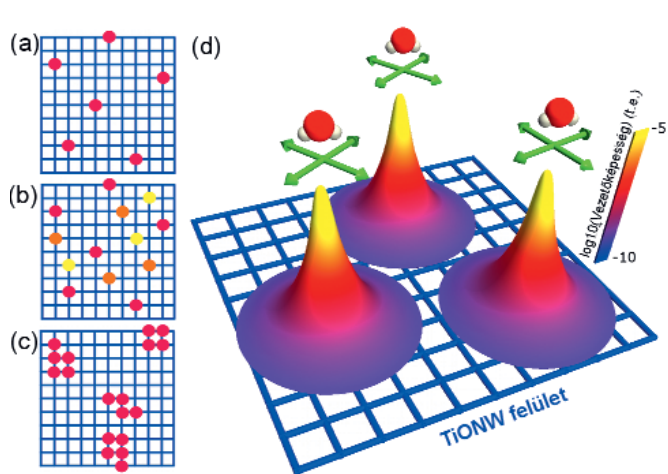
Értelmeztük a funkcionizálatlan és a karboxilcsoportokkal funkcionizált többfalú szén nanocsövekből készített önhordó filmek és a rájuk helyezett vízcsepp között mérhető hőátadási és anyagátadási együtt-

hatóban mutatkozó látszólagos anomáliát. Elsőként figyeltük meg, hogy egy felületi vízcsepp és egy szén nanocső-film között a hőátadás és az anyagátadás is különböző attól függően, hogy a nanocsövek falán vannak-e oxigéntartalmú (karboxil) funkciós csoportok vagy sem. Látszólagos anomáliát abban az értelemben tapasztaltunk, hogy mindkét folyamat a funkcionizálatlan nanocsövekből készített, tehát elvileg hidrofóbabb film és a vízcsepp között volt kedvezményezett. A jelenséget sikerült értelmeznünk a felületi horgonyhátás feltételezésével. [24] Bevezettük a párolgási profil mint kvalitatív analitikai kémiai eszköz fogalmát. Önhordó szén nanocső-filmre folyadékot cseppentve a film elektromos ellenállása a párolgás közben jellegzetes időfüggést mutat. Ezt a függvényt párolgási profilnak neveztük el, és meghatároztuk legfontosabb jellemzőit. [25] Többváltozós adatelemzéssel 95% fölötti találati aránnyal tudtuk a csepp anyagát a párolgási profil alapján azonosítani. Biner oldószerelegyek párolgási profiljainak mérésével sikeres előkísérleteket végeztünk a módszer kvantitatív analitikai irányba történő fejlesztettségének felmérésére.

Gáz(gőz)-szilárd kölcsönhatások

Bizonyítottuk, hogy a $(\text{Na},\text{H})_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanoszálak háromféle vizet tartalmaznak, és hogy elektromos vezetőképességüket ezek közül a felületi jégszerű vízréteg határozza meg. Trititanát nanoszálakat 6 RH% és 97 RH% között szabályozott relatív páratartalmú atmoszférában tartottunk, és vizsgáltuk hőmérsékletfüggő szerkezeti tulajdonságaikat és elektromos vezetőképességüket. Megmutattuk, hogy az utóbbi paramétert döntően a felületen erősen asszociált, hidrogénkötésű hálózatban található, úgynevezett jégszerű víz határozza meg. A trititanát nanoszálakon is tapasztaltuk azt a nagyon általános, más adszorbensekre is igazolt jelenséget, hogy vízadszorpció közben vezetőképességük kis borítottságokon exponenciálisan, egy jellegzetes átmenet után magas borítottságokon azonban csak sokkal lassabban nő. Ezt a megfigyelést a szakirodalom általános vezetési válasz néven ismeri, de kielégítő magyarázatot nem adott rá.

Mi ellenállás-hálózattal modelleztük az adszorbens felületét (6. ábra), majd különböző modellek alapján, a kötéshelyeket betöltve, Kirchhoff törvényei alapján kiszámítottuk vezetőképességét. Az univerzális vezetési választ sem véletlenszerű, sem klaszteredést preferáló betöltési modellel nem sikerült reprodukálnunk, ezek mind



6. ábra. A kipróbált adszorpciós modellek sematikus bemutatása véletlenszerű egyrétegű (a) és többrétegű (b) adszorpcióra, klaszteresedést preferáló adszorbeátumra (c) és a felületen elmozdulni képes adszorbeátumra (d). A színes rácspontok jelentik a betöltött kötőhelyeket, a színek pedig a vezetőképesség-változást szimbolizálják

perkolációs vezetési karakterisztikákat eredményeztek. Ezzel szemben az adszorbeátum felületi vándorlását a modellbe beépítve az általános vezetési válasz kísérleti tapasztalatának megfelelő eredményt kaptunk. [26] Elsőként magyaráztuk meg a trititanát nanoszálhálózatok dielektromos relaxációs spektrumát. Széles hőmérséklet-, páratartalom- és frekvenciatartományban elemeztük a trititanát nanoszálak dielektromos relaxációs spektrumát. Bizonyítottuk, hogy a rendszernek három fő relaxációja van, melyek közül kettő erősen korrelált határfelületi relaxációs folyamat, a harmadik pedig valamely poláros felületi spíciesz orientációs relaxációhoz köthető. A folyamatok hőmérsékletfüggésének Arrhenius-elemzésével igazoltuk az aktiválási energia és a preexponenciális tényező közötti lineáris korrelációt, azaz a Meyer–Nedel-szabály szerinti kompenzációs hatást.

Bizonyítottuk, hogy a 0,5 tömeg%-ban hexadecil-funkcionalizált grafén nanoszalagokat tartalmazó poliuretán nanokompozit nitrogénátersztő képessége három nagyságrenddel rosszabb, mint a nanoszalag nélküli műanyagé. CePO_4 nanoszálak páratartalom-függő elektromos vezetőképességét tanulmányozva megmutattuk, hogy a vezetési mechanizmus a nanoszál szerkezetétől (monoklin vagy hexagonális) független. A vezetőképességet háromféleképpen mértük, majd az adatokat a nanoszálak fajlagos felületére és savas centrumaik számára normalva, a vezetőképességeket a relatív páratartalom függvényében ábrázolva egy mestergörbét kaptunk.

A Lendület-kutatócsoport munkáját a záróbeszámoló alapján az MTA elnöke „kiváló”-nak értékelte. A csoport az MTA-támogatás befejeződése után is aktív maradt, és Pórusos Nanokompozitok kutatócsoport néven továbbra is előremutató anyag-

tudományi kutatásokkal foglalkozik az NKFIH különböző pályázati konstrukcióinak finanszírozásával.

IRODALOM

- [1] Csapó, E.; Patakfalvi, R.; Hornok, V.; Tóth, L. T.; Sipos, Á.; Szalai, A.; Csete, M.; Dékány, I. Effect of pH on Stability and Plasmonic Properties of Cysteine-Functionalized Silver Nanoparticle Dispersion. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* (2012) 98, 43–49.
- [2] Csapó, E.; Oszkó, A.; Varga, E.; Juhász, Á.; Buzás, N.; Korösi, L.; Majzik, A.; Dékány, I. Synthesis and Characterization of Ag/Au Alloy and core(Ag)-shell(Au) Nanoparticles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* (2012) 415, 281–287.
- [3] Csapó, E.; Ungor, D.; Kele, Z.; Baranyai, P.; Deák, A.; Juhász, Á.; Janovák, L.; Dékány, I. Influence of pH and Aurate/amino Acid Ratios on the Tuneable Optical Features of Gold Nanoparticles and Nanoclusters. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* (2017) 532, 601–608.
- [4] Ungor, D.; Csapó, E.; Kismárton, B.; Juhász, Á.; Dékány, I. Nucleotide-Directed Syntheses of Gold Nanohybrid Systems with Structure-Dependent Optical Features: Selective Fluorescence Sensing of Fe^{3+} Ions. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* (2017) 155, 135–141.
- [5] Varga, N.; Csapó, E.; Majláth, Z.; Ilisz, I.; Krizsbai, I. A.; Wilhelm, I.; Knapp, L.; Toldi, J.; Vécsei, L.; Dékány, I. Targeting of the Kynurenic Acid across the Blood-Brain Barrier by Core-Shell Nanoparticles. *Eur. J. Pharm. Sci.* (2016) 86, 67–74.
- [6] Csapó, E.; Juhász, Varga, N.; Sebök, D.; Hornok, V.; Janovák, L.; Dékány, I. Thermodynamic and Kinetic Characterization of pH-Dependent Interactions between Bovine Serum Albumin and Ibuprofen in 2D and 3D Systems. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* (2016) 504, 471–478.
- [7] Juhász, Á.; Csapó, E.; Ungor, D.; Tóth, G. K.; Vécsei, L.; Dékány, I. Kinetic and Thermodynamic Evaluation of Kynurenic Acid Binding to GluR1 270–300 Peptide by Surface Plasmon Resonance Experiments. *J. Phys. Chem. B* (2016) 120 (32), 7844–7850.
- [8] Deák, Á.; Janovák, L.; Csapó, E.; Ungor, D.; Pálkök, I.; Puskás, S.; Ördög, T.; Ricza, T.; Dékány, I. Layered Double Oxide (LDO) Particle Containing Photoreactive Hybrid Layers with Tunable Superhydrophobic and Photocatalytic Properties. *Appl. Surf. Sci.* (2016) 389, 294–302.
- [9] Veres, Á.; Rica, T.; Janovák, L.; Dömök, M.; Buzás, N.; Zöllmer, V.; Seemann, T.; Richardt, A.; Dékány, I. Silver and Gold Modified Plasmonic TiO_2 Hybrid Films for Photocatalytic Decomposition of Ethanol under Visible Light. *Catal. Today* (2012) 181 (1), 156–162.
- [10] Rónavári, A.; Kovács, D.; Vágvolgyi, C.; Kónya, Z.; Kiricsi, M.; Pfeiffer, I. Ion Exchange Defines the Biological Activity of Titanate Nanotubes. *J. Basic Microbiol.* (2016) 56 (5), 557–565.

- [11] Rónavári, A.; Kovács, D.; Igaz, N.; Vágvolgyi, C.; Boros, I.; Kónya, Z.; Pfeiffer, I.; Kiricsi, M. Biological Activity of Green-Synthesized Silver Nanoparticles Depends on the Applied Natural Extracts: A Comprehensive Study. *Int. J. Nanomedicine* (2017) 12, 871–883.
- [12] Kovács, D.; Igaz, N.; Keskeny, C.; Bélyeky, P.; Tóth, T.; Gáspár, R.; Madarász, D.; Rázga, Z.; Kónya, Z.; Boros, I. M.; et al. Silver Nanoparticles Defeat p53-Positive and p53-Negative Osteosarcoma Cells by Triggering Mitochondrial Stress and Apoptosis. *Sci. Rep.* (2016) 6 (1), 27902.
- [13] Szabó, T.; Magyar, M.; Hajdu, K.; Dorogi, M.; Nyérki, E.; Tóth, T.; Lingvay, M.; Garab, G.; Hernádi, K.; Nagy, L. Structural and Functional Hierarchy in Photosynthetic Energy Conversion—from Molecules to Nanostructures. *Nanoscale Res. Lett.* (2015) 10 (1), 458.
- [14] Réti, B.; Major, Z.; Szarka, D.; Boldizsár, T.; Horváth, E.; Magrez, A.; Forró, L.; Dombi, A.; Hernádi, K. Influence of TiO_2 Phase Composition on the Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ Composites Prepared by Combined Sol–gel/hydrothermal Method. *J. Mol. Catal. A Chem.* (2016) 414, 140–147.
- [15] Réti, B.; Mogyorósi, K.; Dombi, A.; Hernádi, K. Substrate Dependent Photocatalytic Performance of $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ Photocatalysts. *Appl. Catal. A Gen.* (2014) 469, 153–158.
- [16] Aroutiounian, V. M.; Adamyan, A. Z.; Khachatryan, E. A.; Adamyan, Z. N.; Hernadi, K.; Pallai, Z.; Nemeth, Z.; Forró, L.; Magrez, A.; Horvath, E. Study of the Surface-Ruthenated $\text{SnO}_2/\text{MWCNTs}$ Nanocomposite Thick-Film Gas Sensors. *Sensors Actuators B Chem.* (2013) 177, 308–315.
- [17] Vass, A.; Berki, P.; Nemeth, Z.; Reti, B.; Hernadi, K. Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon nanotube/ WO_3 Composite Materials. *Phys. status solidi* (2013) 250 (12), 2554–2558.
- [18] Fejes, D.; Pápa, Z.; Kecsenovity, E.; Réti, B.; Toth, Z.; Hernadi, K. Super Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes on Pulsed Laser Deposited Catalytic Thin Films. *Appl. Phys. A* (2015) 118 (3), 855–861.
- [19] Andričević, P.; Kollár, M.; Mettan, X.; Náfrádi, B.; Sienkiewicz, A.; Fejes, D.; Hernádi, K.; Forró, L.; Horváth, E. Three-Dimensionally Enlarged Photoelectrodes by a Protogenetic Inclusion of Vertically Aligned Carbon Nanotubes into $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Single Crystals. *J. Phys. Chem. C* (2017) 121 (25), 13549–13556.
- [20] Kovács, G.; Fodor, S.; Vulpoi, A.; Schrantz, K.; Dombi, A.; Hernádi, K.; Danciu, V.; Pap, Z.; Baia, L. Polyhedral Pt vs. Spherical Pt Nanoparticles on Commercial Titanias: Is Shape Tailoring a Guarantee of Achieving High Activity? *J. Catal.* (2015) 325, 156–167.
- [21] Pap, Z.; Tóth, Z.; Danciu, V.; Baia, L.; Kovács, G. Differently Shaped Au Nanoparticles: A Case Study on the Enhancement of the Photocatalytic Activity of Commercial TiO_2 . *Materials (Basel)*. (2014) 8 (1), 162–180.
- [22] Vajda, K.; Saszet, K.; Kedves, E. Z.; Kása, Z.; Danciu, V.; Baia, L.; Magyari, K.; Hernádi, K.; Kovács, G.; Pap, Z. Shape-Controlled Agglomeration of TiO_2 Nanoparticles. New Insights on Polycrystallinity vs. Single Crystals in Photocatalysis. *Ceram. Int.* (2016) 42 (2), 3077–3087.
- [23] Kumar, V.; Haspel, H.; Nagy, K.; Rawal, A.; Kukovecz, A. Leveraging Compressive Stresses to Attenuate the Electrical Resistivity of Buckypaper. *Carbon N. Y.* (2016) 110, 62–68.
- [24] Bogya, E. S.; Szilágyi, B.; Kukovecz, Á. Surface Pinning Explains the Low Heat Transfer Coefficient between Water and a Carbon Nanotube Film. *Carbon N. Y.* (2016) 100, 27–35.
- [25] Schuster, G.; Bogya, E. S.; Horváth, D.; Tóth, Á.; Haspel, H.; Kukovecz, Á. Liquid Droplet Evaporation from Buckypaper: On the Fundamental Properties of the Evaporation Profile. *Microporous Mesoporous Mater.* (2015) 209, 105–112.
- [26] Haspel, H.; Peintler, G.; Kukovecz, Á. Dynamic Origin of the Surface Conduction Response in Adsorption-Induced Electrical Processes. *Chem. Phys. Lett.* (2014) 607, 1–4.